





## Wood preservatives

**Patent number:** DE3605008  
**Publication date:** 1987-08-20  
**Inventor:** GOETTSCHE REIMER DR (DE); MARX HANS-NORBERT (DE)  
**Applicant:** WOLMAN GMBH DR (DE)  
**Classification:**  
- **International:** **B27K3/50; B27K3/52; B27K3/34; B27K3/52;** (IPC1-7):  
B27K3/52; A01N33/12; A01N55/02; A01N59/14;  
B27K3/16; B27K3/36  
- **European:** B27K3/50; B27K3/52  
**Application number:** DE19863605008 19860218  
**Priority number(s):** DE19863605008 19860218

**Also published as:**

 EP0234461 (A1)  
 US4761179 (A1)  
 JP62193802 (A)  
 FI870622 (A)  
 BR8700699 (A)

more >>

**Report a data error here**

Abstract not available for DE3605008

Abstract of corresponding document: **US4761179**

A wood preservative based on a water-dilutable formulation of the compound di-(N-cyclohexyldiazoniumdioxy)-copper, a polyamine, a complex-forming carboxylic acid and, if required, a salt having a fungicidal anion has a pH in the aqueous solution of not less than 7.5 in the conventional concentration for use.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

**BEST AVAILABLE COPY**

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3605008 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 36 05 008.3  
㉑ Anmeldetag: 18. 2. 86  
㉒ Offenlegungstag: 20. 8. 87

⑤① Int. Cl. 4:  
**B 27 K 3/52**

B 27 K 3/16  
B 27 K 3/36  
A 01 N 55/02  
A 01 N 59/14  
A 01 N 33/12

Behördenamt

DE 3605008 A 1

⑦① Anmelder:  
Dr. Wolman GmbH, 7573 Sinzheim, DE

⑦② Erfinder:  
Goettsche, Reimer, Dr., 7570 Baden-Baden, DE;  
Marx, Hans-Norbert, 7580 Bühl, DE

⑤④ **Holzschutzmittel...**

Holzschutzmittel auf der Grundlage einer wasserverdünnbaren Zubereitung der Verbindung Kupfer-di-(N-cyclohexyldiazoniumdioxy), eines Polyamins, einer komplexbildenden Carbonsäure und gegebenenfalls eines Salzes mit einem fungiziden Anion, das bei üblicher Anwendungskonzentration in der wäßrigen Lösung einen pH-Wert von mindestens 7,5 aufweist.

DE 3605008 A 1

BEST AVAILABLE COPY

## Patentansprüche

1. Holzschutzmittel auf der Grundlage einer wasser-  
verdünnbaren Zubereitung der Verbindung  
Kupfer-di-(N-Cyclohexyldiazoniumdioxy) und ei-  
nes Amins, dadurch gekennzeichnet, daß das  
Holzschutzmittel ein Polyamin und eine komplex-  
bildende Carbonsäure in einer solchen Menge ent-  
hält, daß sich beim Verdünnen des Mittels mit Was-  
ser auf eine übliche Behandlungskonzentration von  
0,3 bis 1,5% (Gewichtsprozent) Kupfer in der wäß-  
rigen Lösung ein pH-Wert von mindestens 7,5 ein-  
stellt.
2. Holzschutzmittel nach Anspruch 1, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß es zusätzlich ein Alkanolamin  
enthält.
3. Holzschutzmittel nach Anspruch 1, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß es zusätzlich Ethanolamin ent-  
hält.
4. Holzschutzmittel nach Anspruch 1, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß es zusätzlich ein borsaures Salz  
oder Borsäure enthält.
5. Holzschutzmittel nach Anspruch 1, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß es zusätzlich ein quartäres Am-  
moniumsalz enthält.
6. Verfahren zur Druckimprägnierung von Holz,  
dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Lö-  
sung eines Holzschutzmittels gemäß Anspruch 1  
verwendet, die einen pH-Wert von mindestens 7,5  
hat.
7. Verfahren zur Herstellung einer Imprägnierlö-  
sung für die Druckimprägnierung von Holz, da-  
durch gekennzeichnet, daß man ein Holzschutzmit-  
tel gemäß Anspruch 1 mit Wasser verdünnt oder  
ein Konzentrat von Kupfer-di-(N-cyclohexyldiazo-  
niumdioxy) mit einem Polyamin oder einer kom-  
plexbildenden Carbonsäure mit Wasser verdünnt  
und den pH-Wert der Imprägnierlösung durch Zu-  
satz eines Polyamins oder einer komplexbildenden  
Carbonsäure auf mindestens 7,5 einstellt.

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf die Bereitstellung von Mitteln zur Behandlung von (massivem) Holz auf der Grundlage wäßriger Zubereitungen von Kupfer-di-(N-cyclohexyldiazoniumdioxy), Polyamin und komplexbildender Carbonsäure und gegebenenfalls weiterer Bestandteile, insbesondere fungizid wirkenden Salzen, deren Wirkung auf dem Anion beruht, wie borsäuren Salzen.

Es ist bekannt, die Imprägnierung von Holz mit wasserlöslichen Komplexverbindungen des Di-(N-Cyclohexyldiazoniumdioxy)-Kupfers (abgekürzt Cu-HDO) durchzuführen (frühere Bezeichnung: N-Nitroso-cyclohexylhydroxylamin Kupfer-Salz).

Von den bekannten Komplexbildnern eignen sich zur Herstellung der wasserlöslichen Komplex-Verbindungen vor allem die Polyamine, z. B. Äthylen-diamin, Di-äthylentriamin, Dirpopylentriamin. Bei der Imprägnierung von Holz im großtechnischen Verfahren, dem Kesselvakuumdruckverfahren, mit wäßrigen Lösungen der bekannten wasserlöslichen Komplexverbindungen war die Eindringung und die Schutzmittelverteilung des Cu-HDO nicht ausreichend, um den notwendigen Holzschutz z. B. bei Rundhölzern, wie Masten oder Palisaden, bei Verwendung mit Erdkontakt (z. B. als Telegra-

fenstangen) auf Dauer zu gewährleisten. Es wurde bei gut imprägnierten Kiefernundhölzern mit ausreichendem Splintholz (mehr als 3 cm) nur eine Eindringung des Cu-HDO von 10 bis 15 mm erreicht. Die alkalischen Lösungen des komplexierten Cu-HDO (pH-Wert ca. 9 bis 10) reagierten offenbar mit den sauren Holzbestandteilen bereits während der Imprägnierung in der Weise, daß die Lösungen nicht tief in das Holz eindringen können.

Andererseits ist das Komplexbildungsvermögen saurer Komplexbildner des Kupfers, wie Weinsäure, Milchsäure, Nitrolotriessigsäure, aber auch anderer Amine z. B. Monoaminen wie Ethanolamin nicht ausreichend, um stabile wäßrige, saure oder alkalische Lösungen von Cu-HDO zu erhalten. Das Cu-HDO fällt nach kürzerem oder längerem Stehen aus den wäßrigen Lösungen aus.

Es wurde gefunden, daß die obengenannten Nachteile nicht auftreten, wenn man eine wäßrige Lösung für die Imprägnierung verwendet, die durch Verdünnung mit Wasser aus einem Holzschutzmittel erhalten wird, das neben Cu-HDO ein Polyamin und eine komplexbildende Carbonsäure in einer solchen Menge enthält, daß sich beim Verdünnen des Mittels mit Wasser auf eine übliche Behandlungskonzentration von 0,3 bis 1,5% (Gewichtsprozent) Kupfer in der wäßrigen Lösung ein pH-Wert von mindestens 7,5 einstellt.

Ein Polyamin ist beispielsweise ein Di- oder Triamin z. B. Diethylentriamin(2,2'-Diaminodiethylamin), Di-propylentriamin(3,3'-Diaminodipropylamin), Ethylendi-amin, 1,2-Propyldiamin und 1,3-Diaminopropan sind ebenfalls brauchbar, aber die damit hergestellten Holzschutzmittel (Konzentrate) kristallisieren bei tieferen Temperaturen (0°C) unter Entstehung fester Kristalle aus und lassen sich daher unter diesen Bedingungen nur schlecht anwenden (mit Wasser verdünnen).

Eine komplexbildende Carbonsäure ist eine Carbonsäure, die mit Kupferverbindungen Komplexe bildet, beispielsweise eine Hydroxycarbonsäure z. B. Milchsäure, Weinsäure oder eine stickstoffhaltige komplexbildende Polycarbonsäure z. B. Nitrolotriessigsäure.

Die Holzschutzmittel können auch noch ein Alkanolamin z. B. Ethanolamin, Aminoethylethanolamin, Isopropanolamin, eine Verbindung mit einem fungizidwirkenden Anion beispielsweise eine Borverbindung, beispielsweise ein borsaures Salz, z. B. Borax, Borsäure oder Ammoniumtetrafluoroborat oder ein quartäres Ammoniumsalz oder eine Mischung dieser Stoffe enthalten.

Die wasserverdünnbaren Mittel enthalten — in konzentrierter Form — das Kupfer, berechnet als Element, i. a. in einer Menge von 1 bis 15 Gewichtsprozent.

Geeignete Konzentrate enthalten beispielsweise (jeweils Gewichtsprozent)

- 5 bis 50% Cu-HDO
- 5 bis 50% Polyamin
- 5 bis 30% komplexbildende Carbonsäure
- bis zu 20% Verbindung mit einem fungizid wirkenden Anion
- bis zu 20% Alkanolamin
- bis zu 50% eines quaternären Ammoniumsalzes,
- wobei die Summe jeweils 100 (Gew.-%) ergibt sowie gegebenenfalls untergeordnete Mengen an anderen Bestandteilen, wie Aminen, Ammoniak, Korrosionsinhibitoren und erforderlichenfalls Wasser, dessen Anteil jedoch i. a. gering gehalten werden kann und im wesentlichen der Handhabung dient. Die Erfindung erstreckt sich jedoch gleichermaßen auf die durch Verdünnung mit Wasser herstellbaren Imprägnierlösungen entsprechend geringerer Einzelkonzentration.

Durch die Komplexbildung mit dem Polyamin und der Eindringtiefe des Holzschutzmittels wird das Eindringvermögen des Holzschutzmittels erhöht, die imprägnierbaren Teile des Holzes werden voll durchtränkt und es wird ein ausreichender Holzschutz erzielt.

Durch einen Zusatz von Borsäure zu den erfindungsgemäßen Mitteln werden auch Holzbereiche durch Diffusion geschützt, die einer Imprägnierung nicht zugänglich sind (Kernholz).

Die erfindungsgemäßen Mittel lassen sich auch gut mit quaternären Ammoniumverbindungen mischen.

Geeignete quaternäre Ammoniumsalze sind z. B. solche, die der allgemeinen Formel  $(R^1R^2R^3R^4N)^+Z^-$  entsprechen, wobei

$R^1$  einen Alkylrest mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, einen Alkylrest mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest bedeutet, der gegebenenfalls durch  $C_1-C_{20}$ -Alkyl oder Halogen substituiert ist,

$R^2C_1-C_6$ -Alkyl,

$R^3C_1-C_6$ -Alkyl,

$R^4C_1-C_{20}$ -Alkyl bedeuten

oder je zwei der Reste  $R^1$  bis  $R^4$  zusammen mit dem Stickstoffatom einen heterocyclischen Rest bilden, der 4 bis 5 C-Atome, 1 bis 2 N-Atome und eine oder zwei Doppelbindungen enthält, wobei die Kohlenstoffatome gegebenenfalls durch  $C_1-C_4$ -Alkyl oder Halogen substituiert sind und Z einen Säurerest bedeutet.

Durch Auflösen der Kupferverbindung in dem Polyamin und der komplexbildenden Carbonsäure, gegebenenfalls unter Wasserzusatz, entstehen hochkonzentrierte wasserlösliche Pasten oder flüssige Konzentrate, die in Wasser gelöst zum Imprägnieren von Holz verwendet werden können. Der pH-Wert der wäßrigen Imprägnierlösungen liegt im allgemeinen zwischen 8,0 und 10,0, insbesondere 8,5 bis 9,5. Durch Zusatz von Säuren kann in der Lösung gegebenenfalls auch ein pH-Wert um 8 oder darunter eingestellt werden, Voraussetzung ist, daß die Ausfällung des Cu-HDO bei einem um mindestens 1 kleineren pH-Wert beginnt (konzentrationsabhängig).

Die Menge der verwendeten Polyamine und komplexbildenden Carbonsäuren wird so bemessen, daß sie einmal zur Komplexbildung des Kupfers ausreicht und sich andererseits gegebenenfalls Salze der zusätzlich verwendeten fungiziden Anionen (Borat, Fluoroborat) bilden, so daß sich in der wäßrigen Imprägnierlösung ein pH-Wert von 7,5 oder mehr, vorzugsweise pH 8,5 bis 9,5 einstellt.

Die Erfindung wird an den folgenden Beispielen erläutert.

### I. Beschreibung der Versuchsdurchführung

Für die Versuche wurden Fichtenrundhölzer verwendet, die im Bohrverfahren mechanisch vorbehandelt wurden. Die Tränkung der Rundhölzer erfolgte im Kesseldruckverfahren. (Abmessung der Rundhölzer: Länge 1,20 m, mittlerer Durchmesser 0,20 m, Länge des perforierten Bereiches 0,90 m, Perforationstiefe 3 cm). Fichtenholz ist schwer tränkbar aufgrund seiner Zellstruktur, durch mechanische Perforation läßt sich das Holz jedoch in seiner Imprägnierbarkeit verbessern. Bei Rundhölzern (z. B. Masten) wird bei einer Perforation von 3 cm eine gleichmäßige Eindringung, z. B. bei Verwendung von Chrom-Kupfer-Bor-Salzen erreicht. Der perforierte Bereich der Hölzer wird in besonders ge-

fährdetem Bereich der Erd-Luftzone eingebaut. Die perforierte Zone reagiert empfindlich auf verminderte Eindringfähigkeit eines Holzschutzmittels und ist deshalb ein Maß, um das Eindringvermögen eines wäßrigen Holzschutzmittels zu ermitteln.

Für einen lang anhaltenden Holzschutz bei Masten und anderen Rundhölzern mit Erdkontakt besteht die Forderung, daß nach Auswaschung der Grenzwert der fungiziden Wirkung gegenüber Basidiomyceten-Pilzen im zweiten Zentimeter (von der Oberfläche gerechnet) im Erd-Luftbereich erreicht sein muß.

Für die Prüfung der Holzschutz-Wirksamkeit blieben die imprägnierten Rundhölzer für eine ausreichende Fäulniszeit vier Wochen liegen. Dann wurden aus dem perforierten Bereich 5 cm breite Mastscheiben ausgeschnitten. Aus diesen Mastscheiben wurden dann Holzklötzchen zur Pilzprüfung mit den Abmessungen  $1,5 \times 2,5 \times 5$  cm entnommen. Die Entnahme der Klötzchen erfolgte im Abstand 0; 0,5; 1,0 cm von der Oberfläche, d. h. hierdurch wurde der imprägnierte Bereich 0 bis 1,5 cm; 0,5 bis 2,0 cm; 1,0 bis 2,5 cm erfaßt. Die entnommenen Klötzchen dienen der Messung des Eindringvermögens des Holzschutzmittels und damit gleichzeitig auch der Wirksamkeit. An ihnen kann durch biologische Prüfung der Wirksamkeit festgestellt werden, ob die Eindringtiefe des Holzschutzmittels ausreichend ist, um die o. g. Forderung — Schutz gegen Basidiomyceten-Pilze nach Auswaschung im zweiten Zentimeter — zu erfüllen. Die Klötzchen wurden deshalb ausgewaschen und anschließend gegen die holzzerstörenden Basidiomyceten *Coniophora puteana* und *Poria monticola* geprüft. Der Grad der Zerstörung wurde beurteilt.

### II. Versuchsbeispiele

○ keine Zerstörung  
+ geringfügiger Angriff  
++ mittlerer Angriff  
+++ starker Angriff  
++++ vollkommen zerstört

#### Beispiel 1 — Vergleichsbeispiel (nicht erfindungsgemäß)

25% Cu-HDO  
15% Diäthylentriamin(2,2'-Diaminodiethylamin)  
60% Wasser

20 g dieser Mischung werden mit Wasser auf 1 Liter Lösung verdünnt, nachstehend als Anwendungskonzentration 2% bezeichnet.

#### Pilzprüfung nach Auswaschung:

55	Perforierter Bereich Tiefe	Grad der Zerstörung	
		<i>Coniophora puteana</i>	<i>Poria monticola</i>
	0 — 1,5 cm	+	0
	0,5 — 2,0 cm	++	+
60	1,0 — 2,5 cm	++++	+++

#### Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

25,0% Cu-HDO  
22,5% Diäthylentriamin  
12,5% Nitrilotriessigsäure  
40,0% Wasser

65

Anwendungskonzentration 2,0%.

## Pilzprüfung nach Auswaschung:

Perforierter Bereich Tiefe	Grad der Zerstörung Coniophora puteana	Poria monticola
0 -1,5 cm	0	0
0,5-2,0 cm	0	0
1,0-2,5 cm	0	0

## Beispiel 3

25,0% Cu-HDO  
30,0% Dipropylentriamin  
12,5% Nitrilotriessigsäure  
12,5% Borsäure  
20,0% Wasser

Anwendungskonzentration 2,0%.

## Pilzprüfung nach Auswaschung:

Perforierter Bereich Tiefe	Grad der Zerstörung Coniophora puteana	Poria monticola
0 -1,5 cm	0	0
0,5-2,0 cm	0	0
1,0-2,5 cm	+	0

## Beispiel 4

25,0% Cu-HDO  
12,5% Diäthylentriamin  
12,5% Ethanolamin  
12,5% Borsäure  
12,5% Nitrilotriessigsäure  
25,0% Wasser

Anwendungskonzentration 2,0%.

## Pilzprüfung nach Auswaschung:

Perforierter Bereich Tiefe	Grad der Zerstörung Coniophora puteana	Poria monticola
0 -1,5 cm	0	0
0,5-2,0 cm	0	0
1,0-2,5 cm	0	+

## Beispiel 5

25,0% Cu-HDO  
17,5% Diäthylentriamin  
5,0% Ethanolamin  
12,5% Weinsäure  
12,5% Borsäure  
27,5% Wasser

Anwendungskonzentration 2,0%.

## Pilzprüfung nach Auswaschung:

Perforierter Bereich Tiefe	Grad der Zerstörung Coniophora puteana	Poria monticola
0 -1,5 cm	0	0
0,5-2,0 cm	0	0
1,0-2,5 cm	+	+

## Beispiel 6

25,0% Cu-HDO  
12,5% Dipropylentriamin  
15,0% Aminoethylethanolamin  
12,5% Nitrilotriessigsäure  
12,5% Borsäure  
22,5% Wasser

Anwendungskonzentration 2,0%.

## Pilzprüfung nach Auswaschung:

Perforierter Bereich Tiefe	Grad der Zerstörung Coniophora puteana	Poria monticola
0 -1,5 cm	0	0
0,5-2,0 cm	0	0
1,0-2,5 cm	0	0

Die erfindungsgemäßen Holzschutzmittel mit Cu-HDO sind flüssige, mehr oder weniger viskose Konzentrate, die auch bei 0°C stabil sind und nicht auskristallisieren.

Es kann auch Isopropanolamin in Mischung mit den Polyaminen eingesetzt werden, aus wirtschaftlichen Gründen empfiehlt sich jedoch der Einsatz von Ethanolamin.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können durch wasserlösliche Kontrollfarbstoffe eingefärbt werden, wasserunlösliche Farbstoffe können gelöst in Lösungsmitteln oder zusammen mit Emulgatoren als Farbstoffemulsionen verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Holzschutzmittel können gegebenenfalls übliche zusätzliche Bestandteile wie Korrosionsinhibitoren, z. B. Isononansäure bzw. deren Salze enthalten.